

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-67460

(43)公開日 平成6年(1994)3月11日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/087 5/147 9/083	5 0 2	6956-2H 6923-2H	G 0 3 G 9/ 08 3 2 5 1 0 1	
審査請求 未請求 請求項の数 6 (全 20 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号 特願平5-147711

(22)出願日 平成5年(1993)6月18日

(31)優先権主張番号 特願平4-184713

(32)優先日 平4(1992)6月19日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 下條 稔

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 溝江 希克

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(72)発明者 藤本 雅己

東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノ
ン株式会社内

(74)代理人 弁理士 丸島 儀一

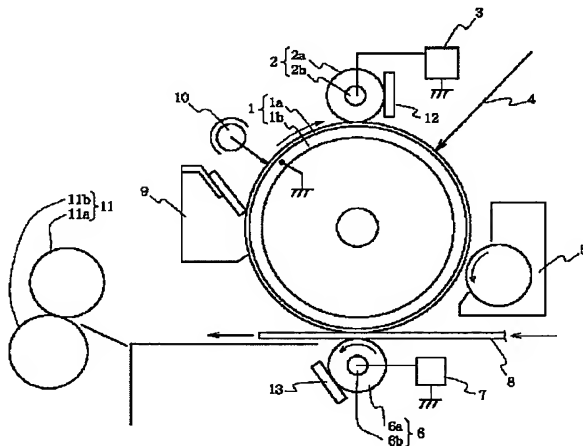
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニット

(57)【要約】

【目的】 接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成装置において、転写時の中抜けを起こさず、低温定着性及び耐オフセット性に優れた画像が得られ、かつ有機光導電層を有する静電潜像担持体の表面を汚染しなく、フィルミングの発生を生じさせにくくする。

【構成】 本発明は、接触帯電手段及び接触転写手段を有する画像形成方法において、有機光導電層を有する静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ静電潜像を現像するための磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機光導電層を有する静電潜像担持体の表面に接触帯電部材を圧接させてバイアス電圧を印加して該静電潜像担持体を帯電し、帯電されている該静電潜像担持体に潜像形成手段により帯電潜像を形成し、該静電潜像担持体が担持している静電潜像を磁性トナーにより現像し、現像により形成されたトナー画像を転写材を介して静電潜像担持体に接触する接触転写部材により転写材に転写し、転写材のトナー画像を定着手段により定着する画像形成方法において、
該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて溶液重合によって合成された重合体を有することを特徴とする請求項1記載の画像形成方法。

【請求項3】 静電潜像を担持体するための有機光導電層を有する静電潜像担持体、該静電潜像担持体の表面に圧接してバイアス電圧を印加することにより、該静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段、該静電潜像担持体が担持している静電潜像を現像するための現像手段、該静電潜像担持体に転写材を介して接触して、現像手段により形成されたトナー画像を転写材に転写するための接触転写部材、及び該転写材のトナー画像を定着するための定着手段を有する画像形成装置において、
該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成して重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする画像形成装置。

【請求項4】 該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて溶液重合によって合成された重合体を有することを特徴とする請求項3記載の画像形成装置。

【請求項5】 (i) 静電潜像を担持するための、有機光導電層を有する静電潜像担持体及び (ii) 該静電潜像担持体の表面に圧接してバイアス電圧を印加することにより、該静電潜像担持体を帯電するための接触帯電手

段の少なくとも1つが、該静電潜像担持体に担持されている静電潜像を現像するための現像手段と一体に支持されてユニットを構成しており、該ユニットは、(i i) 帯電されている静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段、(i v) 該静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段及び (v) 該転写材のトナー画像を定着するための定着手段を有する装置本体に脱着自在に装着される装置ユニットにおいて、
該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成して重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする装置ユニット。

【請求項6】 該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて、溶液重合によって合成された重合体を有することを特徴とする請求項5記載の装置ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷に於ける静電荷像を可視化するための画像形成方法、更に詳しくは外部より電圧を印加した帯電部材を静電潜像担持体に当接させて帯電を行う接触帯電工程及び外部より電圧を印加した転写部材を転写材に押圧しながら静電転写する接触転写工程を有する電子写真法に用いられる画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2297691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電氣的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或は溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せずに残ったトナーは種々の方法で除去され、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年、このような複写装置は、単なる原稿を複写するための事務処理用複写機としてではなく、デジタル技術の導入によって他の情報処理機と結びついた情報出力機器として、或は多機能化によって画像情報の加工や編集が容易になり新規なオリジナル原稿を作成するための複写機として、更に個人向けのパーソナルコピーとして使われ始めた。

【0004】そのため、より高速化、より高画質化、より小型軽量化が追求され、尚且、より高信頼性が厳しく追求されてきている。

【0005】その様な中で、電子写真技術を用いたプリンタや複写機において、(i)光導電体(静電荷像保持体)表面を一様に帯電する手段として、及び(ii)光導電体表面上の現像剤現像画像を転写する手段として、コロナ放電器が一般に広く用いられてきたが、光導電体表面に直接帯電部材を、接触あるいは押圧しながら外部から電圧を印加して直接帯電及び転写する方法が研究開発され、実用化されつつある。

【0006】このような方法として例えば、特開昭63-149669号公報及び特開平2-123385号公報が提案されている。これらは、接触帯電方法や接触転写方法に関するものであるが、静電荷像担持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電荷像担持体を一様に帯電し、次いで露光により静電荷像を形成し、現像工程によってトナー像を得た後、該静電荷像担持体に、電圧を印加した別の導電性弾性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電荷像担持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て複写画像を得ている。

【0007】更に、該接触帯電方式及び接触転写方式を有する画像形成方法の1例について、図4の概略構成図を基に説明する。

【0008】101は回転ドラム型の静電荷像担持体(以下、感光体と記す)であり、該感光体101はアルミニウムの如き導電性基層101bと、その外面に形成した光導電層101aとを基本構成層とするものであり、図面上時計方向に所定の周速度(プロセススピード)で回転される。

【0009】102は帯電ローラーであり、中心の芯金102bとその外周を形成した導電性弾性層とを基本構成とするものである。帯電ローラー102は、感光体1面に押圧力をもって圧接され、感光体101の回転に伴い従動回転する。103は帯電ローラー102に電圧を印加するための帯電バイアス電源であり、帯電ローラー103にバイアスが印加されることで感光体101の表面が所定の極性・電位に帯電される。次いで画像露光104によって静電潜像が形成され、現像手段105によりトナー画像として順次可視化されていく。

【0010】106は転写ローラーであり、中心の芯金106bとその外周を形成した導電性弾性層106aとを基本構成とするものである。転写ローラー106は、感光体101面に押圧力をもって圧接され、感光体101の周速度と等速度或は周速度に差をつけて回転させる。転写材108は感光体101と転写ローラー106との間に搬送されると同時に、転写ローラー106にトナーと逆極性のバイアスを転写バイアス電源107から印加することによって感光体101上のトナー画像が転

写材108の表面側に転写される。

【0011】次いで転写材112は、ハロゲンヒータを内蔵された加熱ローラー111aとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラー111bとを基本構成とする定着器111へ搬送され、111aと111b間を通過することによってトナー像が転写材108に定着して画像形成物として排出される。

【0012】トナー画像転写後の感光体1面では転写残りのトナー等の付着汚染部質を、感光体101にカウンター方向に圧接した弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置で清浄面化され、更に除電露光装置110により除電されて、繰返して作像される。

【0013】この様な接触帯電方式及び転写方式を有する画像形成装置では、コロナ帯電及びコロナ転写と比べて、比較的低電圧のバイアスで感光体の均一な帯電と十分な転写が可能となるため、放電器自体の小型化、オゾンの如きコロナ放電生成物の抑制の点で優れている。

【0014】しかし、上記のような画像形成装置は画像形成回数が増加するにつれて感光体の外周面がクリーニング手段のクリーニングブレードや現像剤により削られる。そして感光体の厚み(層厚、膜厚)が減少することによる等価容量変化により帯電特性が変化する。

【0015】画像形成使用回数が増え、感光体の膜厚が減少すると、帯電ローラーに流れる直流電流が増加し感光体の外周面の表面電位は上昇する。感光体の膜厚が減少して表面電位が上昇すると、現像コントラストが増加し現像画像濃度が上昇すると同時に、白画像の電位に対して充分な逆コントラストが得られず、現像剤で薄く現像されて「かぶり」画像となる障害があった。

【0016】この感光体の膜厚の減少などの機械的耐久性に劣ることは、感光体の寿命を決定する大きな要因になっている。

【0017】この問題に対しては、感光体の表面層の摩擦を低減して、帯電特性の劣化を防止する目的で特開昭63-30850号公報で該表面層にフッ素系樹脂微粉体の如き潤滑剤を含有する有機感光体を提案され効果をj得ている。

【0018】一方、転写ローラーは環境によってこれに印加する電圧と、これを流れる電流との関係が大きく変化することが知られており、更に、この種の装置においては、使用可能の最大サイズ転写材以下の範囲で小サイズの転写材をも使用できる様になっているのが普通であり、小サイズの転写材を使用した時に通紙時でも感光体と転写ローラーが直接当接する、紙の存在しない非通紙部分があるため、電流の流れやすさに偏りが生じ、電圧の降下を招くことがある。

【0019】即ち、接触転写方法においては、定電圧制御、定電流制御のいずれの方法によっても、すべての環境で、すべての転写材に対して良好な転写性を持たせることは難しく、転写効率の低下が起こると、転写に不利

なハガキ、OHP用フィルム等の多様なニーズに答えられない。また画像の輪郭部部、線画部分の如き、現像剤が集中しやすい部分（エッジ現像部分）で、転写不良の一部である「転写中抜け」が起る。これは、エッジ現像部は通常部に比べ現像剤が多く、現像剤凝集が起りやすく、転写電解に対する応答が下がる為と考えられ、そのため、潜像に忠実である高品位な画像を得るのが困難になるという問題点を有している。

【0020】これに対して、特開昭63-276106号公報、特開平2-264278号公報で提案されている制御方法で改善なされているものの、十分満足しうるものには至っていない。

【0021】トナー画像を転写紙の如き転写材に定着する工程に関して、現在最も一般的な方法は、熱ローラーによる加熱加圧方式であり、所謂熱ロール定着方式である。該熱ロール定着では、熱ローラーが所定の時間に達するまでのウエイト時間が必要であるが、このウエイト時間の短縮化や装置の高速化に伴い、転写材の瞬時の定着化や転写材の通過に伴い加熱ローラーの温度低下等による定着不良が発生しやすい。さらに、熱ローラー表面とトナー画像とが、トナーの溶融状態で接触するため、トナー像の一部が定着ローラー表面に付着、転移し、次の転写材にこれが再転移して、所謂オフセット現象が生じ易い。

【0022】このため用いる現像剤の定着性の改良も進められ、これ迄にトナーの低温定着性を改善する目的で特公昭63-32182号公報が提案されている。該公報では、トナーの結着樹脂成分として低分子量と高分子量の各々の特定領域に少なくとも1つの極大値を有するビニル系重合体を含有するトナーを提案し、低分子量成分を比較的多量に含有する事により、低温定着性の向上を図っている。更に、特開平2-235069号公報では、結着樹脂の分子量分布において2つの極大値を有し、該両極大値間の極小値を基点として低分子量領域と高分子量領域のそれぞれの分散比を小さくすることにより、低温定着性と耐オフセット性を向上している。

【0023】しかしながら、上述の如きトナーでは定着性に関しては改善が見られるものの該磁性トナーを、接触帯電方式及び接触転写方式を有する画像形成装置に用いると転写中抜けを起ししやすい。これは、該磁性トナー中に該溶液重合時の溶媒が多く残存しているため、転写工程時の押圧によりトナー凝集が促進されてしまうためである。

【0024】しかるに、ビニル系樹脂を溶液重合法以外の重合法で生成することも考えられるが、特開平2-272459号公報において、結着樹脂として十分なる（低温）定着性を得るには溶液重合法がより好ましいとしている如く、（低温）定着性を得るためのビニル系樹脂の重合法としては溶液重合法は必須と考えられる。

【0025】更に、複写装置の小型化、低コスト化のた

め中低速機に用いられる感光体としては、有機感光体（有機光導電体）が一般的であるが、特に有機感光体の表面層の摩耗を低減して、帯電特性の劣化を防止する目的で特開昭63-30850号公報で該表面層にフッ素系樹脂微粉体の如き潤滑剤を含有する有機感光体を提案されている。しかしながら該潤滑剤を含有する有機感光体では、確かに感光体自体の寿命は延びるものの溶液重合法で好ましく用いられる芳香族系有機溶媒存在下でビニル系モノマーを用いて、合成された結着樹脂を用いた磁性トナーにより現像し、トナー画像を形成した場合には、磁性トナーに芳香族有機溶媒が多く残存していることから、この芳香族系有機溶媒が感光体の表面部分の樹脂を汚染することにより、磁性トナーの樹脂成分が感光体表面に付着しやすく、フィルミングが生じやすい。さらに、有機感光体の表面層がフッ素樹脂微粉末を含有する場合には、クリーニングブレードや磁性トナーによる感光体表面の削れ量が少ないことから、感光体表面に付着する磁性トナーの樹脂成分の堆積が多くなってしまい、フィルミングがより発生しやすいという問題点があった。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の如き問題点を解決した画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットを提供することを目的とする。

【0027】本発明は、有機光導電層を有する静電潜像担持体に対して、接触帯電手段及び接触転写手段を接触させて画像形成を行う際に、転写時の中抜けを生じさせない、或は生じさせにくい画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットを提供することを目的とする。

【0028】本発明は、有機光導電層を有する静電潜像担持体に対して、接触帯電手段及び接触転写手段を接触させて画像形成を行う際に、帯電特性が良好で、しかも使用中に常に安定した荷電性を有し、鮮明でカブリがなく、且つ、濃度低下のない画像の得られる画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットを提供することを目的とする。

【0029】本発明は、画像形成に用いる磁性トナーが保存安定性に優れ、且つ凝集を起しにくく、定着されるトナー画像が低温定着性及び耐オフセット性に優れており、且つ広い定着温度領域を有する画像形成方法、画像形成装置及びユニットを提供することである。

【0030】本発明の目的は、有機光導電層を有する潜像担持体に対して、接触帯電手段及び接触転写手段を接触させて画像形成を行う際に、有機光導電層を有する静電潜像担持体の表面を汚染しずらく、フィルミングの発生が生じない或は生じにくい画像形成方法、画像形成装置及び装置ユニットを提供することを目的とする。

【0031】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、以下の構成により前記目的を達成した。

【0032】本発明は、有機光導電層を有する静電潜像担持体の表面に接触帯電部材を圧接させてバイアス電圧を印加して該静電潜像担持体を帯電し、帯電されている該静電潜像担持体に潜像形成手段により帯電潜像を形成し、該静電潜像担持体が担持している静電潜像を磁性トナーにより現像し、現像により形成されたトナー画像を転写材を介して静電潜像担持体に接触する接触転写部材により転写材に転写し、転写材のトナー画像を定着手段により定着する画像形成方法において、該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0033】さらに、本発明は、静電潜像を担持するための有機光導電層を有する静電潜像担持体、該静電潜像担持体の表面に圧接してバイアス電圧を印加することにより、該静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段、該静電潜像担持体が担持している静電潜像を現像するための現像手段、該静電潜像担持体に転写材を介して接触して、現像手段により形成されたトナー画像を転写材に転写するための接触転写部材、及び該転写材のトナー画像を定着するための定着手段を有する画像形成装置において、該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくとも結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0034】さらに、本発明は、(i) 静電潜像を担持するための、有機光導電層を有する静電潜像担持体及び(i i) 害静電潜像担持体の表面に圧接してバイアス電圧を印加することにより、該静電潜像担持体を帯電するための接触帯電手段の少なくとも1つが、該静電潜像担持体に担持されている静電潜像を現像するための現像手段と一体に支持されてユニットを構成しており、該ユニットは、(i i i) 帯電されている静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段、(i v) 該静電潜像担持体に静電潜像を形成するための潜像形成手段及び(v) 該転写材のトナー画像を定着するための定着手段を有する装置本体に脱着自在に装着される装置ユニットにおいて、該静電潜像担持体は、表面に含フッ素樹脂微粒子を含有しており、かつ該磁性トナーは、少なくと

も結着樹脂及び磁性体を含有している磁性トナー粒子を有しており、該結着樹脂は、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成して重合体を結着樹脂100重量部に対して50重量部以上有しており、該磁性トナー粒子は、該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量基準で500ppm以下含有していることを特徴とする装置ユニットに関する。

【0035】本発明が前記目的を達成できるのは、磁性トナーに用いる結着樹脂が芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体を50重量部以上結着樹脂100重量部中に含有されているため、(低温) 定着性に寄与する分子量成分を確保でき、更に、磁性トナー粒子中の該芳香族系有機溶媒の含有量が磁性トナー粒子の重量に対して500ppm以下であるため、トナー同志の凝集が防げ、転写中抜けに効果があり、トナーの保存安定性も向上し、さらに有機光導電層を有する静電潜像担持体の表面が該溶媒による汚染が生じにくいからである。

【0036】本発明で結着樹脂に用いる重合体を合成するための芳香族有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフランが挙げられるが、重合温度と脱溶媒温度とを考慮するとキシレンが最も好ましい。

【0037】本発明において芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成する方法としては、例えば、芳香族系有機溶媒中での溶液重合法が挙げられる。

【0038】本発明において、磁性トナーに用いる結着樹脂は、GPC測定におけるクロマトグラムにおいてピーク分子量(Mp) 4000~3万を有する低分子量成分及びピーク分子量(Mp) 20万~100万を有する高分子量成分を含有している樹脂が低温定着性及び耐オフセット性を良好にする点で好ましい。

【0039】このような低分子量成分及び高分子量成分を含有している樹脂は、トナー製造時の結着樹脂を含むトナー構成材料を熔融混練する際に、低分子量重合体と高分子量重合体とを用いて熔融混練することによって調製することができる。

【0040】この低分子量重合体は、GPC測定におけるクロマトグラムにおいてピーク分子量(Mp) が、好ましくは4000~3万、より好ましくは7000~2万を有しているのが良好な低温定着性の点で良く、高分子量重合体は、ピーク分子量(Mp) が好ましくは、20万~100万より好ましくは30万~70万を有していることが良好な耐オフセット性の点で良い。

【0041】この低分子量重合体は、溶液重合法、懸濁重合法及び乳化重合法の如き公知の重合法によって合成することができるが、特に低分子量の重合体を合成する点で溶液重合法が好ましい。

【0042】さらに、高分子量重合体は、溶液重合法、

懸濁重合法及び乳化重合法の如き公知の重合法によって合成することができるが、特に高分子量の重合体を合成する点及び好ましい粒径の重合体を製造する点で懸濁重合法が好ましい。

【0043】該溶液重合に用いる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフランの如き芳香族系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドの如きアミド系溶媒が挙げられる。

【0044】低分子量単量体を重合させる重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサンエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、*p*-メンタンハイドロパーオキシド、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)の如き単官能のラジカル開始剤が単独又は混合使用される。ラジカル重合開始剤の使用量は、低分子量重合体を構成する単量体に対して0.1~15重量%、好ましくは1~10重量%が適当である。

【0045】高分子量単量体を重合させる好ましい重合開始剤としては、多官能性のラジカル開始剤を用いるのがよく、例えば、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシカルボニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)オクタン、*n*-ブチル4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バリレート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、1, 3-ビス(*t*-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ- α -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-(*t*-ブチルパーオキシ)-ヘキサン、ジエチレングリコールビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペートの如き2官能性ラジカル重合開始剤；例えば、トリス(*t*-ブチルパーオキシ)トリアジ

ン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ)シランの如き3官能性ラジカル重合開始剤、2, 2-ビス(4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、*t*-ブチルパーオキシアシルカーボネートの共重合化合物(例えば日本油脂(株)製ハイパーB及びハイパーGシリーズ)、*t*-ブチルパーオキシマレイン酸の共重合化合物の如き4官能性以上のラジカル重合開始剤が挙げられ、これらは単独または混合使用及び必要によっては単官能のラジカル開始剤と併用して使用される。

【0046】これらの、多官能性ラジカル重合開始剤の使用量は、高分子量重合体を構成する単量体に対して0.05~5重量%、好ましくは0.1~3重量%が適当である。

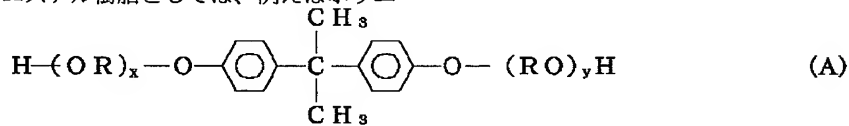
【0047】本発明に適用する結着樹脂を構成する芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成された重合体と併用することが可能な樹脂としては、ビニル(系)樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂が挙げられるが、特にビニル系樹脂とポリエステル樹脂が好適である。

【0048】本発明に用いられる芳香族系有機溶媒の存在下で合成されるビニル系モノマーを用いた重合体、及びこの重合体と併用することができるビニル系樹脂を構成するビニル系モノマーとしては、例えば以下のものが挙げられる。

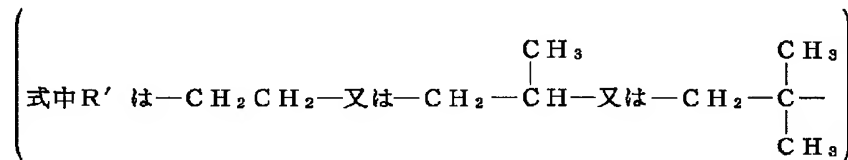
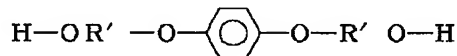
【0049】例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン、*m*-ニトロスチレン、*o*-ニトロスチレン、*p*-ニトロスチレンの如きスチレン及びスチレン誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きエチレン及び不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ジオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸及びメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸フェニルの如き α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸及びアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アク

リル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体；アクロレイン類；の如きビニル系モノマーを単独で又は2種以上使用して重合させたものが用いられる。

【0050】ポリエステル樹脂としては、例えばポリエ



(式中Rはエチレン又はプロピレン基であり、x、yはそれぞれ1以上の整数であり、かつx+yの平均値は2



の如きジオール類；グリセリン、ソルビット、ソルビタンの如き多価アルコール類；が挙げられる。

【0054】酸成分としては、2価のカルボン酸としてはフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、無水フタル酸の如きベンゼンジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6~18のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；が挙げられ、3価以上のカルボン酸としてはトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸やその無水物が挙げられる。

【0055】さらに不飽和二重結合を有するものとしては、フマル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、ドデセニルコハク酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物が挙げられる。

【0056】本発明の実施上特に好ましいポリエステル樹脂のアルコール成分としては前記(A)式で示されるビスフェノール誘導体であり、酸成分としては、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸又はその無水物、こはく酸、トリメリット酸又はその無水物のトリカルボン酸類が挙げられ、不飽和二重結合を有するものとしてはフ

ステル樹脂全成分中45~55モル%がアルコール成分であり、55~45モル%が酸成分である。

【0051】アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、水素化ビスフェノールA、下記(A)式で表されるビスフェノール誘導体

【0052】

【外1】

下記(B)式で示されるジオール類

【0053】

【外2】

(B)

飽和二重結合を有する含有量は、全酸量中好ましくは1wt%以上、より好ましくは5wt%以上であることが良い。

【0057】本発明に関し、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて合成した重合体と併用することが可能な樹脂の内、ビニル系モノマーが合成される重合体は、通常一般に知られている方法、例えば開始剤として過酸化物を用いて溶剤重合または懸濁重合で得る方法などが挙げられる。ポリエステル樹脂も通常一般に知られている縮重合によって得られる。

【0058】本発明の該磁性トナーに用いられる結着樹脂のガラス転移点(Tg)は好ましくは45~80℃、より好ましくは50~70℃である。

【0059】本発明の磁性トナーは、更に、着色剤の役割を兼ねてもよい磁性材料を含有している。

【0060】本発明の磁性トナー中に含まれる磁性体としては、マグネタイト、γ-酸化鉄フェライト、鉄過剰型フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルの如き金属或はこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガ

金属との合金及びその混合物が挙げられる。

【0061】これらの磁性体は平均粒径が0.1～1 μm、好ましくは0.1～0.5 μm程度のものが好ましく、磁性トナー中に含有させる量としては、樹脂成分100重量部に対して好ましくは60～110重量部、より好ましくは65～100重量部である。

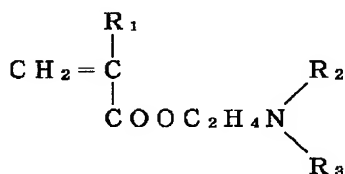
【0062】本発明の磁性トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合（内添）、又はトナー粒子と混合（外添）して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電コントロールが可能となり、特に本発明では結着樹脂と荷電とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。

【0063】正荷電制御剤としては、ニグロシン及び脂肪酸金属塩等による変性物；トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート（の如き四級アンモニウム塩；ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド；ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレートを単独で或は2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0064】これらの中でも、ニグロシン系、四級アンモニウム塩の如き荷電制御剤が特に好ましく用いられる。さらに、下記一般式で表されるモノマーの単重合体；

【0065】

【外3】



〔式中、R₁ はH又はCH₃を示し、R₂ 及びR₃ は置換又は未置換のアルキル基（好ましくは、C₁～C₄）を示す〕、前述したようなスチレン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルの如き重合性モノマーとの共重合体を正荷電制御剤として用いることができ、この場合これらの荷電制御剤は、結着樹脂（の全部又は一部）としての作用をも有する。

【0066】本発明に用いることのできる負荷電性制御剤としては、例えば有機金属錯体、キレート化合物が有効で、その例としてはアルミニウムアセチルアセテート、鉄（II）アセチルアセテート、3,5-ジターシャリーブチルサリチル酸クロムが挙げられる。好ましくはアセチルアセトン金属錯体、サリチル酸系金属錯体又は塩が良く、より好ましくはサリチル酸系金属錯体（モノアルキル基置換体又はジアルキル基置換体を包含）又はサリチル酸系金属塩（モノアルキル基置換体及びジア

ルキル基置換体を包含）が良い。

【0067】上述した荷電制御剤（結着樹脂諸しての作用を有しないもの）は、微粒子状として用いることが好ましい。この場合、この荷電制御剤の個数平均粒径は、具体的には、4 μm以下（更に好ましくは3 μm以下）であることが好ましい。

【0068】トナー粒子に内添する際、このような荷電制御剤は結着樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部（より好ましくは0.2～10重量部）用いることが良い。

【0069】オフセット現象の問題を解決する為に、本発明に係る磁性トナー粒子中に離型剤としてポリオレフィン含有させてもよい。

【0070】本発明に適用できるポリオレフィンとは、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンの如きα-オレフィンの単独重合体、2種以上のα-オレフィンの共重合体またはポリオレフィンの酸化物が挙げられ、更にこれらのポリオレフィンは、ビニル系グラフト変性ポリオレフィンであっても良い。

【0071】前記ビニル系グラフト変性ポリオレフィンは、上述の如きポリオレフィン成分と変性成分とからなり、変性成分はポリオレフィン成分に対してグラフト化される。この変性成分としては、脂肪族ビニル系モノマー及び芳香族ビニル系モノマーの如きビニル系モノマーが用いられる。例えば脂肪族ビニル系モノマーとしては、メタクリル酸及びメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル等のメタクリレート類、アクリル酸及びメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2-エトキシアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレートの如きアクリレート類、マレタン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、モノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジブチルマレート、モノブチルマレート、ジブ

チルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルマレート、ジ-エチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2エチルヘキシルマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイタコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネートを挙げることができる。

【0072】芳香族ビニルモノマーとしてはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン等を上げることができ、これらの1種又は2種以上を同時に用いることができる。

【0073】グラフト変性する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。例えば前記ポリオレフィンと、芳香族ビニルモノマー及び脂肪族ビニルモノマーを溶液状態或は熔融状態で大気下又は加圧下で、ラジカル開始剤の存在下で加熱して反応させることによりグラフト変性ポリオレフィンが得られる。芳香族ビニルモノマー及び脂肪族ビニルモノマーによるグラフト化は、両者を同時にすることも良く、個々に行うことも良い。

【0074】本発明に用いられるポリオレフィンとしては、GPC測定において重量平均分子量(M_w)が好ましくは2000~30000、より好ましくは5000~18000の低分子量のものが良い。

【0075】本発明の磁性トナーにおいて、結着樹脂に対するポリオレフィンの添加量としては、結着樹脂100重量部に対して、0.1~20重量部が好ましく、より好ましくは0.1~10重量部である。0.1重量部より少ない場合には、耐オフセット性への効果は発揮し得ず、また20重量部より多い場合には、結着樹脂中に析出するポリオレフィンの粒子が大きくなり、トナーのブロッキング性が低下し易い。

【0076】本発明で用いる磁性トナー粒子を製造するには、磁性酸化鉄を含有する本発明の樹脂組成物からなる結着樹脂、更に、必要に応じて着色剤としての顔料又は染料、荷電制御剤、その他の添加剤をボールミルの如き混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルダの如き熱混練機を用いて熔融、捏和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に、顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級をおこなって本発明の磁性トナー粒子を得ることができる。

【0077】本発明において、磁性トナー粒子中の芳香族系有機溶媒含有量を磁性トナー粒子の重量に対して5

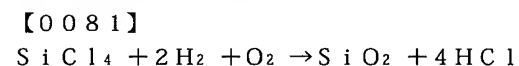
AEROSIL (日本アエロジル社)

00ppm以下にする手段としては、例えば、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いた溶液重合終了後、乾燥器を用いて、常圧下で好ましくは温度30~50℃で5~48時間、より好ましくは温度35~45℃で8~36時間重合体の乾燥、脱溶媒を行った後、真空乾燥器を用いて、好ましくは減圧下(絶対圧力:10~500mmHg)、温度30~50℃で5~48時間、より好ましくは減圧下(絶対圧力50~400mmHg)、温度35~45℃で8~36時間重合体の乾燥・脱溶媒を行った重合体を用いて、前述の溶解、混練、粉碎及び分級工程を含むトナー粒子の製造方法によって磁性トナー粒子を調製すれば良い。

【0078】本発明にかかる磁性トナーは、シリカ微粉末を磁性トナー粒子に内添あるいは磁性トナー粒子と外添混合することが外添混合することがより好ましい。摩擦帯電の為に磁性トナー粒子を内部に磁界発生手段を有した円筒状の導電性スリーブ表面に接触せしめた場合、一般に、トナー粒子表面とスリーブとの接触回数が増大すると、トナー粒子の摩耗が発生し易くなる。この際、磁性トナー粒子とシリカ微粉末とを組み合わせると、磁性トナー粒子と導電性スリーブ表面との間にシリカ微粉末が介在することになり、この様な摩耗は著しく軽減される。この為、磁性トナーの長寿命化が図れると共に、長期間の使用に対しても、より優れた特性を発揮することができる磁性トナーを有する現像剤を作製することが可能となる。

【0079】この際に使用されるシリカ微粉末としては、乾式法及び湿式法で製造したシリカ微粉末をいづれも使用することができるが、耐フィルミング性、耐久性の点から乾式法によるシリカ微粉末を用いることが好ましい。

【0080】ここで言う乾式法とは、ケイ素ハロゲン化合物を蒸気相酸化することによりシリカ微粉体を生成する製造法である。例えば、四塩化ケイ素ガスの酸素水素中における熱分解酸化反応を利用する方法であり、基礎となる反応式は次の様なものである。



この製造工程においては、例えば、塩化アルミニウム、又は塩化チタンの他の金属ハロゲン化合物をケイ素ハロゲン化合物と共に用いることにより、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらも包含される。

【0082】本発明に用いられる、ケイ素ハロゲン化合物の蒸気相酸化により生成された市販のシリカ微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

130
200
300

Ca-O-SiL (CABOTO Co. 社)

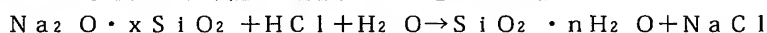
Wacker HDK N 20

(WACKER-CHEMIE GMBH社)

D-C Fine Silica (ダウコーニングCo. 社)

Fransol (Fransil社)

【0083】さらに、本発明に用いられるシリカ微粉体を湿式法で製造する方法としては、従来公知である種々の方法を適用することができる。例えば、下記の一般反



その他、ケイ酸ナトリウムのアンモニア塩類又はアルカリ塩類による分解、ケイ酸ナトリウムよりアルカリ土類金属ケイ酸塩を生成せしめた後、酸で分解しケイ酸とする方法、ケイ酸ナトリウム溶液をイオン交換樹脂によりケイ酸とする方法、天然ケイ酸又はケイ酸塩を利用する方法がある。

【0085】ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素（コロイド状シリカ）、その他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸の如きケイ酸塩を適用することが出来る。

【0086】湿式法で合成された市販のケイ酸微粉体としては、例えば、以下の様な商品名で市販されているものがある。

・カープレックス (塩野義製薬)
 ・ニープシール (日本シリカ)
 ・トクシール及びファインシール (徳山曹達)
 ・ビタシール (多木製肥)
 ・シルトン及びシルネックス (水沢化学)
 ・スタシール (神島化学)
 ・ヒメジール (愛媛薬品)
 ・サイロイド (富士デビソン化学)
 ・Hi-Sil (ハイシール)
 Pittsburgh Plate Glass. Co
 (ピッツバーグ プレート グラス)
 ・Durosil (ドウロシール)
 ・Ultorasil (ウルトラシール)
 Fiillstoff-Gesellschaft M
 arquart (フュールストップ・ゲゼールシャフト

380

OX50

TT600

MOX80

MOX170

COK84

M-5

MS-7

MS-75

HS-5

EH-5

V15

N20E

T30

T40

応式で示すケイ酸ナトリウムの酸による分解が挙げられる。

【0084】

マルクォルト)

・Manosil (マノシール)

Hardman and Holden (ハードマン
 アンド ホールデン)

・Hoesch (ヘッシュ)

Chemische Fabrik Hoesch K
 -G (ヒェミッシュ・ファブリーク・ヘッシュ)

・Sil-Stone (シルーストーン)

Stoner Rubber Co. (ストーナー ラ
 バー)

・Nalco (ナルコ)

Nalco Chem. Co. (ナルコ ケミカル)

・Quso (クソ)

Philadelphia Quartz Co. (フ
 ィラデルフィア クォーツ)

・Imsil (イムシル)

Illinois Minerals Co. (イリノ
 イス ミネラル)

・Calcium Silikat (カルシウム ジリ
 カート)

Chemische Fabrik Hoesch. K
 -G (ヒェミッシュ ファブリーク ヘッシュ)

・Calsil (カルジル)

Fiillstoff-Gesellschaft M
 arquart (フュールストップ・ゲゼールシャフト
 マルクォルト)

Fortafil (フォルタフィル)

Imperial Chemical Industr
 ies. Ltd. (インペリアル ケミカル インダス

トリーズ)

・Microcal (ミクロカル)

Joseph Crosfields & Sons. Ltd. (ジョセフ クロスフィールズ アンド サンズ)

・Manosil (マノシール)

Hardman and Holden (ハードマン アンド ホールデン)

・Vulkasil (ブルカジール)

Farbenfabriken Bryer, A. - G. (ファルベンファブリーケンバーヤー)

・Tufknit (タフニット)

Durham Chemicals. Ltd. (ドゥルハム ケミカルズ)

・シルモス (白石工業)

・スターレックス (神島化学)

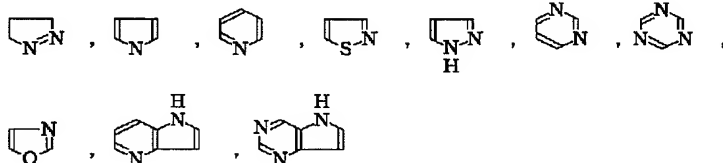
・フリコシル (多木製肥)

上記シリカ微粉体のうちで、BET法で測定した窒素吸着による比表面積が30m²/g以上(特に50~400m²/g)の範囲内のものが良好な結果を与える。シリカ微粉体は、トナー100重量部に対して好ましくは0.01~8重量部、より好ましくは0.1~5重量部を使用するのが良い。

【0087】本発明に係る磁性トナーを正荷電性磁性トナーとして用いる場合には、トナーの摩耗防止の為に、添加するシリカ微粉体も負荷電性であるよりは正荷電性シリカ微粉体を用いた方が帯電安定性を損なうことがないため好ましい。

【0088】正帯電性シリカ微粉体を得る方法としては、上記した未処理のシリカ微粉体を、側鎖に窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を有するシリコンオイルで処理する方法、窒素含有のシランカップリング剤で処理する方法、又はこの両方で処理する方法がある。

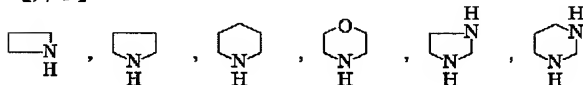
【0089】本発明において正荷電性シリカとは、ブローオフ法で測定した時に鉄粉キャリアーに対してプラスのトリボ電荷を有するものをいう。



【0096】飽和複素環基としては、例えば下記のものが例示される。

【0097】

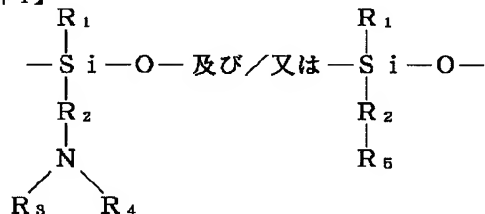
【外6】



【0090】シリカ微粉体の処理に用いる側鎖に窒素原子を有するシリコンオイルとしては、少なくとも下記式で表わされる部分構造を具備するシリコンオイルを使用することが出来る。

【0091】

【外4】



(式中、R₁ は水素、アルキル基、アリール基又はアルコキシ基を示し、R₂ はアルキレン基又はフェニレン基を示し、R₃ 及びR₄ は水素、アルキル基、又はアリール基を示し、R₅ は含窒素複素環基を示す。)

上記式中アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基は窒素原子を有するオルガノ基を有していてもよいし、又帯電性を損ねない範囲でハロゲンの如き置換基を有していてもよい。

【0092】本発明で用いる含窒素シランカップリング剤は、一般に下記式で示される構造を有する。

【0093】R_m - Si - Y_n

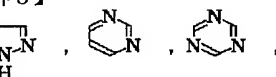
(Rは、アルコキシ基又はハロゲンを示し、Yはアミノ基又は窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基を示し、m及びnは1~3の整数であってm+n=4である。)

窒素原子を少なくとも1つ以上有するオルガノ基としては、有機基を置換基として有するアミノ基又は含窒素複素環基又は含窒素複素環基を有する基が例示される。

【0094】含窒素複素環基としては、不飽和複素環基又は飽和複素環基があり、夫々公知のものが適用可能である。不飽和複素環基としては、例えば、下記のものが例示される。

【0095】

【外5】



【0098】本発明に使用される上記の様な複素環基としては、安定性を考慮すると五員環又は六員環のものがよい。

【0099】この様な処理剤の例としては、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ジプロピ

ルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリエトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- γ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- γ -プロピルベンジルアミンがあげられる。更に含窒素複素環基としては、前述の構造のものを使用することが出来、その様な化合物の例としては、トリメトキシシリル- γ -プロピルピペリジン、トリメトキシシリル- γ -プロピルモルホリン、トリメトキシシリル- γ -プロピルイミダゾールがあげられる。

【0100】これらで処理された正荷電性シリカ微粉体の適用量は、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.01~8重量部のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1~5重量部添加した時に優れた安定性を有する正の帯電性を示す。

【0101】添加形態について好ましい態様を述べれば、正荷電性磁性トナー100重量部に対して、0.1~3重量部の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのがよい。尚、前述した未処理のシリカ微粉体も、これと同様の適用量で用いることが出来る。

【0102】本発明に用いられるシリカ微粉体は、必要に応じて疎水化の目的でシランカップリング剤、有機ケイ素化合物の如き処理剤で処理されていてもよく、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する上記処理剤で処理される。

【0103】有機ケイ素化合物としては、例えば、ヘキサメチルシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフェニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、プロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロルエチルトリクロロシラン、 β -クロルエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフェニルテトラメチルジシロキサン、及び1分子当たり2~12個のシロキサン単位を有し、末端に位置する単位に夫々1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサンがある。これら1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

【0104】以下に本発明における各種の値の測定法について述べる。

【0105】(1) ガラス転移温度T_gの測定

本発明においては、示差熱分析測定装置(DSC測定装置)であるDSC-7(パーキンエルマー社製)を用い測定する。

【0106】測定資料は5~20mg、好ましくは10mgを精密に秤量する。これをアルミバン中に入れ、リファレンスとして空のアルミバンを用い、測定温度範囲30~200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。

【0107】この昇温過程で、温度40~100℃の範囲におけるメインピークの吸熱ピークが得られる。このときの吸熱ピークが出る前と出た後のベースラインの間点の線と示差熱曲線との交点を、本発明におけるガラス転移温度T_gとする。

【0108】(2) 分子量の測定

本発明において、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィ)によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

【0109】即ち、40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてTHF(テトラヒドロフラン)を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05~0.6重量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を50~200 μ l注入して測定する。

【0110】試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子量分布を、数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の数値とカウント数との関係から算出した。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、たとえば、Pressure Chemical Co.製、或いは東洋ソーダ工業社製の分子量が6 $\times 10^2$ 、2.1 $\times 10^3$ 、4 $\times 10^3$ 、1.75 $\times 10^4$ 、5.1 $\times 10^4$ 、1.1 $\times 10^5$ 、3.9 $\times 10^5$ 、8.6 $\times 10^5$ 、2 $\times 10^6$ 、4.48 $\times 10^6$ のものを用い、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI(屈折率)検出器を用いる。

【0111】カラムとしては、10³~2 $\times 10^6$ の分子量領域を適確に測定する為に、市販のポリスチレンゲルカラムを複数組合せるのが好ましく、例えば、Waters社製の μ -styragel 500、10³、10⁴及び10⁵の組合せや、昭波電工社製のshodex KF-80Mや、KF-801、803、804及び805の組合せ、KA-802、803、804、805の組合せ、或いは東洋曹達製のTSK gel G1000H、G2000H、G2500H、G3000H、G4000H、G5000H、G6000H、G7000H及びGMHの組合せが好ましい。

【0112】(3) 現像剤中の残存溶媒の定量はガスクロマトグラフを用いて以下の方法により行う。

【0113】2.55mgのDMFを内部標準とし、1

0.0 mlのアセトンを加えて内部標準品入り溶媒をつくる。次に現像剤4.00 mgを上記溶媒で1.0 mlの溶液とする。30分間超音波振とう機にかけた後、1時間放置する。次に0.5 μ mのフィルターで濾過をする。打ち込み試料量は4 μ lとする。

【0114】ガスクロマトグラフの条件としては；

・キャピラリカラム（3.0 m×0.249 mm、DBW AX、膜厚0.25 μ m）

・検出器FID、窒素圧0.45 kg/cm²

・インジェクション濃度200℃、ディテクター温度200℃とし、カラム温度は50℃から5℃/1分の割合で30分間昇温する。

・検量線の作製

サンプル溶液と同量のDMF、アセトン溶液に対象となる溶媒を加えた標準サンプルについて同様にガスクロマトグラフ測定し、溶媒と内部標準品DMFの重量比/面積比を求める。

【0115】本発明に用いられる静電潜像担持体について説明する。

【0116】本発明に用いられる有機光導電層を有する静電潜像担持体は、表面の摩擦抵抗を低下させるために、少なくとも表面に含フッ素樹脂微粒子を含有している。

【0117】該静電潜像担持体は、表面が有機光導電性物質を含有している有機光導電層で形成されていても、この有機光導電層上にさらに保護層が形成されていても良い。

【0118】本発明の静電潜像担持体に用いられる含フッ素樹脂微粒子は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリジクロロジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、及びテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体から選ばれた1種または2種以上から構成されているものである。市販の含フッ素樹脂微粒子をそのまま用いることが可能である。0.3万～500万の重量平均分子量のものが使用可能であり、0.01～10 μ m、好ましくは0.05～2.0 μ mの粒径のものが使用可能である。

【0119】本発明の静電潜像担持体の有機光導電層は有機光導電性物質としては、少なくとも電荷発生材料及び電荷輸送材料を含有する。電荷発生材料の例としては、フタロシアニン顔料、多環キノロン顔料、トリスアゾ顔料、ジスアゾ顔料、アゾ顔料、ペリレン顔料、インジゴ顔料、キナクリドン顔料、アズレニウム塩染料、スクワリウム染料、シアニン染料、ピリリウム染料、チオピリリウム染料、キサンテン色素、キノンイミン色素、トリフェニルメタン色素、スチリル色素、セレン、セレン

ーテルル合金、アモルファルシリコン、硫化カドミウムが挙げられる。

【0120】電荷輸送材料の例としては、ピレン化合物、N-アルキルカルバゾール化合物、ヒドラゾン化合物、N,N-ジアルキルアニリン化合物、ジフェニルアミン化合物、トリフェニルアミン化合物、トリフェニルメタン化合物、ピラゾリン化合物、スチリル化合物、スチルベン化合物、ポリニトロ化合物、ポリシアノ化合物、さらに、これらの化合物をポリマー上に固定したペンダントポリマーが挙げられる。

【0121】前記の含フッ素樹脂微粒子、電荷発生材料、電荷輸送材料などを、それぞれ成膜性を有する結着樹脂中に分散、含有させて、各保護層、有機光導電層を形成する場合が多い。その様な結着樹脂としては、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアクリレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリプロピレン、ポリイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、アリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアミドイミド、ナイロン、ポリサルフォン、ポリアリルエーテル、ポリアセタール、ブチラール樹脂が挙げられる。

【0122】次に、本発明に用いられる静電潜像担持体の層構成を述べる。導電性支持体は、鉄、銅、金、銀、アルミニウム、亜鉛、チタン、鉛、ニッケル、スズ、アンチモン、インジウム、の如き金属や合金、或いは前記金属の酸化物、カーボン、導電性ポリマーが使用可能である。形状は円筒形、円柱状の如きドラム形状と、ベルト形状、シート状のものとがある。前記導電性材料は、そのまま成形加工される場合、塗料として用いられる場合、蒸着される場合や、エッチング、プラズマ処理により加工される場合もある。塗料の場合には、支持体として前記の金属や合金はもちろん、紙、プラスチックも用いられる。

【0123】本発明に用いられる静電潜像担持体の層形成の例を図3に示す。

【0124】本発明に用いられる静電潜像担持体20における有機光導電層23は、導電性支持体21上に形成され単層構成であっても、積層構成であってもよい。積層構成の場合には、少なくとも電荷発生層23aと電荷輸送層23bにより構成されるが、導電性支持体21側に電荷発生層23aが設けられる場合と、電荷輸送層23bが設けられる場合とでは帯電極性、使用するトナー極性が異なる。電荷発生層23aの膜厚としては、好ましくは0.001～6 μ mが良く、より好ましくは0.01～2 μ mである。電荷発生層23aに含有される電荷発生材料の含有率は、電荷発生層の全重量を基準として10～100重量%であることが好ましく、より好ましくは50～100重量%である。電荷輸送層の厚さは、前記有機光導電層23の膜厚から前記電荷発生層2

3 a の膜厚を差し引いたものである。電荷輸送層 2 3 b 中に含まれる電荷輸送材の含有量は、電荷発生層の全重量を基準として 20~80 重量%が好ましく、より好ましくは 30~70 重量%である。

【0125】導電性支持体 2 1 と有機光導電層 2 3 との間に下引き層 2 2 を設けても良い。下引き層 2 2 は、界面での電荷注入制御や接着層として機能する。下引き層 2 2 は、主に結着樹脂から成るが、前記金属や合金、またはそれらの酸化物、塩類、界面活性剤などを含んでもよい。下引き層 2 2 を形成する結着樹脂としては、前記有機光導電層 2 3 の結着樹脂として挙げたものを使用でき、下引き層の膜厚は、0.05~7 μm が好ましく、より好ましくは 0.1~2 μm である。

【0126】本発明に用いられる静電潜像担持体の表面に含有する含フッ素樹脂微粒子の含有率は、表面が有機光導電層 2 3 の電荷輸送層 2 3 b の場合には、電荷輸送層の全重量を基準として、好ましくは、5~30 重量%、より好ましくは 10~25 重量%であることが良く、表面が保護層の場合には、保護層の全重量を基準として、好ましくは 5~40 重量%、より好ましくは 10~40 重量%であることが良い。

【0127】この保護層の膜厚は、好ましくは 0.05 μm から 8.0 μm の範囲であり、より好ましくは 0.5 μm から 6.0 μm の範囲であることが良い。

【0128】さらに、静電潜像担持体の有機光導電層の膜厚は、好ましくは 10~35 μm、より好ましくは 15~30 μm が良く、この有機光導電層の膜厚は、保護層を有する場合には、保護層の膜厚との合計した厚さである。

【0129】本発明に用いられる静電潜像担持体の製造方法として蒸着、塗布などの方法が用いられる。塗布による方法は、薄膜から厚膜まで広い範囲で、しかもさまざまな組成の膜が形成可能である。具体的には、バーコレーター、ナイフコーター、浸漬塗布、スプレー塗布、ビーム塗布、静電塗布、ロールコーター、アトライター、粉体塗布の如き塗布方法を用いて塗布される。

【0130】静電潜像担持体の表面を形成する表面層を形成するために用いられる塗料は、少なくとも結着樹脂及び溶剤中に、前記含フッ素樹脂微粒子を分散させることにより得られる。分散の方法としては、ボールミル、超音波、ペイントシェーカー、レッドデビル、サンドミルの如き方法が用いられる。導電性微粉や顔料、電荷発生材料が顔料の場合も同様の分散方法を用いることができる。

【0131】本発明に於て画像形成方法を実施するために用いることができる具体的な画像形成装置の一例を図 1 を用いて説明する。

【0132】1 は静電潜像担持体としての回転ドラム型の感光体であり、該感光体 1 はアルミニウム等の如き導電性基層 1 b と、その外面に形成した光導電層 1 a とを

基本構成層とするものであり、該光導電層 1 a の表面部は、電荷輸送物質とフッ素系樹脂微粉末を 8 重量%含有するポリカーボネート樹脂から構成されている。図面上時計方向に周速度 200 mm/s で回転駆動される。

【0133】2 は接触帯電手段としての帯電ローラーであり、中心の芯金 2 b とその外周をカーボンブラックを含むエピクロルヒドリンゴムで形成した導電性弾性層 2 a とを基本構成としている。

【0134】帯電ローラー 2 は、感光体 1 面に線圧 40 g/cm の押圧力をもって圧接され、感光体 1 の回転に伴い従動回転する。更に、帯電ローラー 2 には、クリーニング部材 1 2 としてフェルトパットが当接されている。

【0135】3 は帯電ローラー 2 に電圧を印加するための帯電バイアス電源であり、帯電ローラー 3 に直流 1.4 kV のバイアスが印加されることで感光体 1 の表面が約 700 V の極性・電位に帯電される。

【0136】次いで潜像形成手段として画像露光 4 によって静電潜像が形成され、現像手段 5 に保有されている現像剤により静電潜像が現像されてトナー画像として順次可視化されていく。6 は接触転写部材としての転写ローラーであり、中心の芯金 6 b とその外周をカーボンブラックを含むエチレンプロピレンブタジエン共重合体で形成した導電性弾性層 6 a とを基本構成とするものである。

【0137】転写ローラー 6 は、感光体 1 面に線圧 20 g/cm の押圧力をもつて圧接され、感光体 1 の周速度と等速度で回転或する。更に、転写ローラー 6 にはクリーニング部材 1 3 としてフェルトパットが当接されている。

【0138】転写材 8 としては A 4 サイズの紙を用い、これを感光体 1 と転写ローラー 6 との間に搬送すると同時に、転写ローラー 6 にトナーと逆極性の直流 5 kV のバイアスを転写バイアス電源 7 から印加することによって感光体 1 上のトナー画像が転写材 8 の表面側に転写される。従って転写時には転写ローラー 6 は転写材 8 を介して感光体 1 に圧接されている。

【0139】次いで転写材 8 は、ハロゲンヒータを内蔵させた定着ローラー 1 1 a とこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラー 1 1 b とを基本構成とする定着手段としての定着器 1 1へ搬送され、定着ローラー 1 1 a と加圧ローラー 1 1 b 間を通過することによってトナー像が転写材 8 に定着して画像形成物として排出される。

【0140】トナー画像転写後の感光体 1 面では転写残りトナー等の付着汚染物質を、感光体 1 にカウンター方向に線圧 25 g/cm で圧接したポリウレタンゴムを基本材料とする弾性クリーニングブレードを具備したクリーニング装置 9 で清浄面化し、更に除電露光装置 1 0 により除電されて、繰り返して作像する。

【0141】画像形成装置として、上述の静電荷像担持体、現像手段、帯電手段、およびクリーニング手段の如き構成要素のうち、複数のものを装置ユニットとして一体に結合して構成し、この装置ユニットを装置本体に対して着脱自在に装着する構成にしても良い。例えば、帯電手段、静電潜像担持体およびクリーニング手段からなるグループの内少なくとも1つを現像手段とともに一体に支持してユニットを形成し、装置本体に着脱自在の装置ユニットとして、装置本体のレールの如き案内手段を用いて着脱自在に装着する構成にしても良い。このとき、上記の装置本体のほうに上記グループから選択しなかった構成要素、例えば帯電手段および／またはクリーニング手段を伴って構成しても良い。

【0142】本発明の画像形成装置を、ファクシミリのプリンターとして使用する場合には、潜像形成手段としての画像露光4は受信データをプリントするためのレーザ光によるデジタル露光である。この場合の一具体例を図2のブロック図に示す。

【0143】コントローラー211は画像読取部210とプリンター219を制御する。コントローラー211の全体はCPU217により制御されている。画像読取部からの読取データは、送信回路213を通して相手局に送信される。相手局から受けたデータは受信回路212を通してプリンター219に送られる。画像メモリには所定の画像データが記憶される。プリンタコントロール218はプリンター219を制御している。214は電話である。

【0144】回線215から受信された画像（回線を介して接触されたりリモート端末からの画像情報）は、受信回路212で復調された後、CPU217によって画像情報の復合処理を行い、順次画像メモリ216に格納される。少なくとも1ページの画像がメモリ216に格納されると、そのページの画像記録を行う。CPU217は、メモリ216により1ページの画像情報を読み出しプリンタコントローラー218に復号化された1ページの画像情報を送出する。プリンタコントローラー218は、CPU218からの1ページの画像情報を受け取るとそのページの画像情報記録を行うべく、プリンタ219を制御する。

【0145】CPU217は、プリンタ219による記録中に、次のページの受信を行っている。

【0146】以上本発明の基本的な構成と特色を述べたが、以下本発明を実施例により具体的に説明する。しかしながら、これは本発明をなんら限定するものではない。以下の配合における部数は重量部である。

【0147】

【実施例】

（合成例1）窒素ガス導入管、コンデンサー、攪拌機、温度計を具備した4つ口フラスコに、キシレン800部を仕込み、窒素ガス気流下で攪拌昇温し90℃に保ち、

スチレン85部、アクリル酸ブチル共重合体15部、開始剤としてジ-tert-ブチルパーオキシド（DTBP）4部の混合物を、連続滴下装置を用いて8時間かけて滴下し溶液重合を行った。その後常圧下40℃で12時間乾燥、脱溶媒を行い、GPCにおける分子量1.0万にピークを持つ重合体（A）を得た。この重合体（A）中の残存溶媒量はガスクロマトグラム測定より2300ppmであった。

【0148】（合成例2）合成例1を重合装置を用い、スチレン83部、アクリル酸ブチル共重合体17部と代ることを除いては合成例1と同様にして、GPCにおける分子量1.3万にピークを持つ重合体（B）を得た。この重合体（B）の中の残存溶媒量はガスクロマトグラム測定より2700ppmであった。

【0149】（合成例3）合成例1で得られた重合体（A）について、溶液重合終了後の重合体を常圧下40℃、12時間の乾燥、脱溶媒の処理をした後、残存溶媒処理として、真空乾燥器を用い、減圧下（絶対圧力：160mmHg）、40℃で24時間乾燥・脱溶剤を行い残存溶媒量を1100ppmまで減量した重合体（C）を得た。

【0150】（合成例4）合成例2で得られた重合体（B）について、合成例3と同様な異なる残存溶媒処理を行い、残存溶媒量を1300ppmまで減量した重合体（D）を得た。

【0151】（合成例5）窒素ガス導入管、コンデンサー、攪拌機、温度計を具備した4つ口フラスコに、イオン交換水200部、スチレン81部、n-ブチルアクリレート19部、開始剤1、4-ビス（tert-ブチルパーオキシカルボニル）シクロヘキサン（HTP）0.4部を仕込み、重合温度90℃にて24時間懸濁重合を行った。その後、冷却、水洗い、乾燥し、GPCにおける分子量70万にピークを持つ重合体（E）を得た。

【0152】（合成例6）合成例5の重合装置を用い、スチレン83部、n-ブチルアクリレート17部、開始剤DTBP6部を用い重合温度90℃で24時間懸濁重合を行なうことを除いては、合成例5と同様にして、GPCにおける分子量2万にピークを持つ重合体（F）を得た。

【0153】（合成例7）加圧オートクレーブ中で、スチレン86部、ブタジエン14部の混合物と炭酸カルシウム1部、開始剤としてベンゾイルパーオキシド30部をケイ化度85モル%のポリビニルアルコールの0.1%水溶液1500部に分散させ、約80℃で6時間懸濁重合を行った。その後、冷却、水洗い、乾燥し、GPCにおける分子量2.1万にピークを持つ重合体（G）を得た。

【0154】これらを表1に示す。

【0155】

【表1】

表 1

合成例	重合体	重合体の組成及びピーク分子量	重合体中の溶液重合時の溶媒の残存量重合
1	(A)	St-BA 1.0万 (85:15)	2300ppm
2	(B)	St-BA 1.3万 (83:17)	2700ppm
3	(C)	St-BA 1.0万 (85:15)	1100ppm
4	(D)	St-BA 1.3万 (83:17)	1300ppm
5	(E)	St-BA 70万 (81:19)	—
6	(F)	St-BA 2.0万 (83:17)	—
7	(G)	St-BD 2.1万 (86:14)	—

【0156】(磁性トナー製造例I) 合成例によって調製された下記重合体

重合体(C) 56部

重合体(E) 24部

重合体(G) 20部

を混合することにより結着樹脂1とし、

結着樹脂1 100部

低分子量ポリプロピレン 4部

磁性酸化鉄 90部

ニグロシン 2部

上記材料をヘンシェルミキサーで前混合した後、150℃で二軸混練押出機によって溶融混練を行った。混練物を放冷後、粗粉碎、そして微粉碎し、更に風力分級機を用いて、体積平均粒径8.5μmの黒色微粉体(磁性トナー粒子)を得た。

【0157】得られた黒色微粉体100部に、正荷電性

疎水性シリカ(BET比表面積:200m²/g)0.6部を加え、ヘンシェルミキサーで混合し、正荷電性絶縁性磁性トナー(I)を得た。

【0158】得られた磁性トナー粒子の溶液重合時の溶媒の残存量(含有量)はガスクロマトグラムの測定より下記表2に示す通り380ppmであった。

【0159】(磁性トナー製造例II~VII) 磁性トナー製造例Iにおいて、用いた結着樹脂Iを下記表2に示す通り結着樹脂2~7に変更することを除いては、磁性トナー製造例1と同様にして正荷電性絶縁性磁性トナーII~VIIを得た。

【0160】得られた磁性トナー粒子の芳香族系有機溶媒の残存量(含有量)を下記表2に示す。

【0161】

【表2】

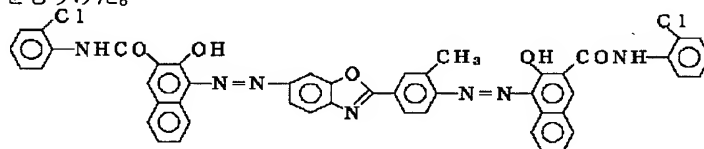
表 2

磁性トナー	結着樹脂	結着樹脂の構成		磁性トナー粒子中の芳香族系有機溶媒の残存量	磁性トナー粒子のピーク分子量(Mp)
		溶液重合法による重合体の部数	他の重合法による重合体の部数		
I	1	重合体(C) 56部	重合体(E) 24部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	380ppm	1.1万, 45万
II	2	重合体(D) 60部	重合体(E) 20部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	460ppm	1.4万, 50万
III	3	重合体(A) 56部	重合体(E) 24部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	1070ppm	1.1万, 45万
IV	4	重合体(B) 60部	重合体(E) 20部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	1250ppm	1.4万, 60万
V	5	重合体(C) 40部	重合体(E) 40部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	270ppm	1.7万, 75万
VI	6	重合体(B) 35部	重合体(E) 45部(懸濁重合法) 重合体(G) 20部(懸濁重合法)	880ppm	1.6万, 80万
VII	7	——	重合体(E) 35部(懸濁重合法) 重合体(F) 65部(懸濁重合法)	——	2.4万, 55万

20

【0162】〔静電潜像担持体の製造例〕

30φ×360mmのアルミニウムシリンダを基体とし、これにポリアミド樹脂（商品名：アミランCM-8000、東レ製）の5%メタノール溶液を浸漬法で塗布し、1μm厚の下引き層をもうけた。



30

以下同様）、ポリビニルブチラール樹脂（商品名：エスレックBXL、積水化学製）6部およびシクロヘキサン100部を1φガラスビーズを用いたサンドミル装置で20時間分散した。この分散液にテトラヒドロフラン50～100（適宜）部を加えて下引き層上に塗布し、100℃5分間の乾燥をして0.15μm厚の電荷発生層を形成した。

【0165】次に、結着剤バインダーとしてビスフェノールZ型ポリカーボネート樹脂（帝人化成製）20部と、電荷輸送物質として、pジエチルアミノベンズアルトデヒド-N-β-ナフチル-N-フェニルヒドラゾン20部を、シクロヘキサン100部に溶解し、これに含フッ素樹脂微粒子として、ポリ四フッ化エチレン樹脂微粉末（商品名：ルブロンL-2、ダイキン工業製）7部を加え、ステンス型ボールミルで50時間分散し、更にジクロロエタン20部を加えて電荷輸送層塗布液を調製した。

【0166】この液を前記電荷発生層上に塗布し、100℃、90分間熱風乾燥して25μm厚の電荷輸送層を形

【0163】次に下記構造式ジスアゾ染料を10部（重量部、

【0164】

【外7】

成し静電潜像担持体Iを得た。

【0167】（実施例1）図1に示した画像形成装置に静電潜像担持体1を用い、下記条件

帯電ローラーの静電潜像担持体への当接圧：50g/cm

印加電圧：-1400V（直流）

転写ローラーの静電潜像担持体への当接圧：20g/cm（線圧）

印加電圧：-6000V（直流）

静電潜像担持体に対する周速差：1.5%（0.5、1.5、3.0、5.0、-0.5、-1.5、-3.0、-5.0%から選択）

クリーニングブレードの当接圧：20g/cm

現像バイアス条件 Vpp：1300V（交流）

Vf：1800Hz

Vdc：-210V（直流）

静電潜像担持体と現像剤担持体間の距離：300μm

プロセススピード：200mm/sec

とした電子写真複写機において、定着器を取りはずした

50

改造器に、磁性トナーⅠを投入して転写材に未定着画像を得た。電子写真複写機GP55（キャノン株式会社製）より取りはずした定着器を改造して温度可変の熱ローラー外部定着器とし、以下の条件で未定着画像の定着試験及びオフセット試験を行った。

【0168】外部定着器のニップを5.0mm、プロセス速度を200mm/sに設定し、100℃～250℃の温度範囲で5℃おきに温度調製して、各々の温度で未定着画像の定着を行い、得られた定着画像を50g/cm²の加重をかけたシルボン紙で摺擦し、摺擦前後の画像濃度低下率が5%以下となる定着温度を定着開始温度とした。

【0169】その結果、定着開始温度は170℃、オフセット開始温度は250℃という優れた定着温度領域が得られた。

【0170】転写材としてA4サイズの紙を用い更に、原稿として0.2×20mmのラインを10本有するA4サイズのチャートを用いて上記画像形成装置を用いた電子写真複写機により画出し試験を行ったところ、転写

表 3

	磁性トナー	定着開始温度	オフセット 開始温度	※1 転写中抜け	※2 フィルミソク発生枚数	
実施例1	I	170℃	250℃	○	○（未発生）	
実施例2	II	175℃	240℃	○	○（未発生）	
比較例1	III	170℃	250℃	×	×	（5千枚で発生）
比較例2	IV	175℃	240℃	×	×	（6千枚で発生）
比較例3	V	190℃	>250℃	○	△	（1万枚で発生）
比較例4	VI	195℃	>250℃	△	×	（6千枚で発生）
比較例5	VII	195℃	240℃	○	○	（未発生）

※1 転写中抜け

○：ライン画像10本中0～1本中抜けが発生

△：ライン画像10本中2～5本中抜けが発生

×：ライン画像10本中6～10本中抜けが発生

※2 フィルミソク

○：感光体上にフィルミソク全く未発生

△：感光体上の一部にフィルミソク発生

×：感光体上全体に渡ってフィルミソク発生

【0177】本発明によれば、磁性トナー粒子の結着樹脂が、芳香族系有機溶媒の存在下でビニル系モノマーを用いて、合成した重合体を50重量部以上結着樹脂100重量部に対して有しており、かつ磁性トナー粒子は該芳香族系有機溶媒を磁性トナー粒子の重量に対して500ppm以下で含有していることから、静電潜像担持体

中抜けのない良好なライン画像が得られた。

【0171】さらに、上記画像形成装置を用いた電子写真複写機により、画像面積率10%のライン画像のA4オリジナル原稿を用いて、A4サイズの転写紙に連続で2万枚画出し試験を行った後、感光体（静電潜像担持体）の表面を観察したところ、フィルミソクは、まったく認められず、得られた画像も問題が無く、ラインの中抜けも未発生で良好であった。結果を下記表3に示す。

【0172】（実施例2）実施例1において、磁性トナーⅠⅠに代えることを除いては、実施例1と同様にして定着及びオフセット試験、画出し試験を行なった。

【0173】結果を下記表3に示す。

【0174】（比較例1～5）実施例1において、磁性トナーⅠⅠⅠ～ⅠⅠⅠⅠに代えることを除いては、実施例1と同様にして定着及びオフセット試験、画出し試験を行った。

【0175】結果を下記表3に示す。

【0176】

【表3】

に接触帯電手段を接触させて静電潜像担持体を帯電し、かつ静電潜像担持体に接触転写手段を転写材を介して接触させて転写材にトナー画像を転写し、画像を形成する場合に、トナー画像は、低温定着性及び対オフセット性に優れ、転写時の中ぬけが生じない又は生じにくく、さらに使用中に常時安定した帯電特性を有し、鮮明でカブリがなくかつ画像濃度の低下が生じにくく、さらに、芳香族系有機溶媒の含有量が磁性トナー粒子の重量に対して500ppm以下と少ないことから、静電潜像担持体の表面を汚染しにくく、フィルミソクの発生が生じない又は生じにくい。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の接触帯電方式及び接触転写方式を用いた画像形成方法及び画像形成装置を説明するための概略

構成図を示す。

【図2】本発明の画像形成装置をファクシミリ装置のプリンターとして用いた場合のファクシミリ装置のブロック図を示す。

【図3】本発明で用いられる静電潜像担持体の層構成の具体例を示す説明図を示す。

【図4】従来公知の接触帯電方式及び接触転写方式を用いた画像形成装置の概略構成図を示す。

【符号の説明】

1 静電潜像保持体（感光体）

2 帯電ローラー

3 帯電バイアス印加電源

4 画像露光

5 現像手段

6 転写ローラー

7 転写バイアス印加電源

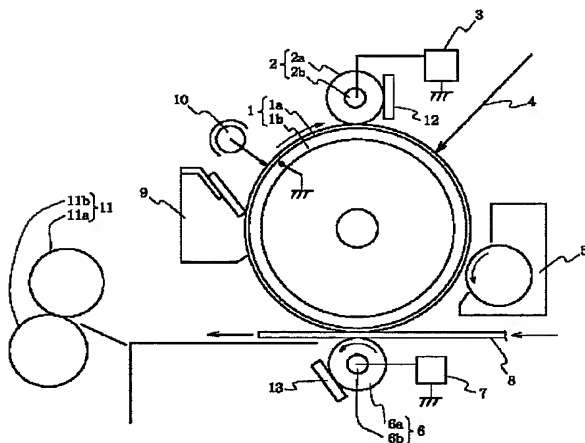
8 転写材

9 クリーニング手段

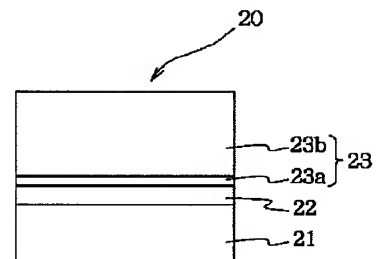
10 除電露光

10 11 定着手段

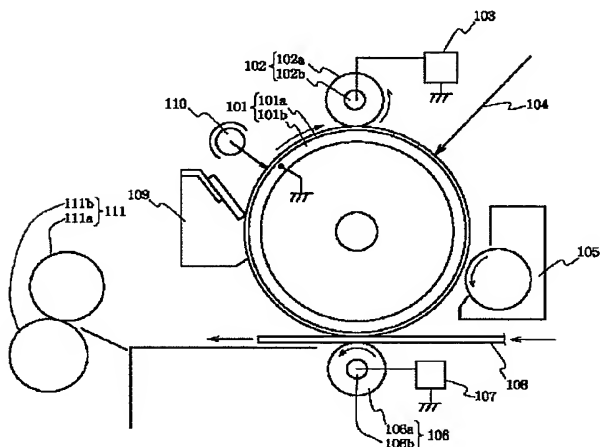
【図1】



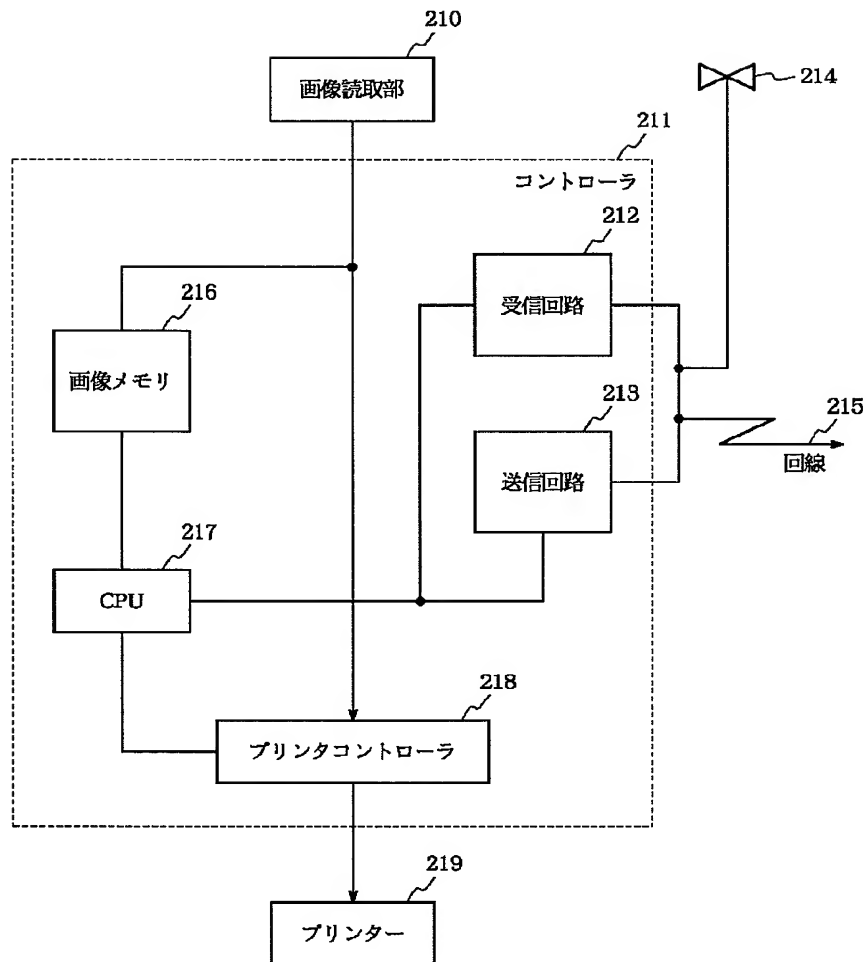
【図3】



【図4】



【図 2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 3 G 9/08

3 8 4

技術表示箇所

(72) 発明者 萩原 和義
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
 ン株式会社内

(72) 発明者 中原 俊章
 東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号キャノ
 ン株式会社内



US005436701A

United States Patent [19]

Shimojo et al.

[11] Patent Number: 5,436,701

[45] Date of Patent: Jul. 25, 1995

[54] IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING APPARATUS AND APPARATUS UNIT

[75] Inventors: Minoru Shimojo; Toshiaki Nakahara; Kazuyoshi Hagiwara, all of Tokyo; Masami Fujimoto, Kawasaki; Kiyoshi Mizoe, Yokohama, all of Japan

[73] Assignee: Canon Kabushiki Kaisha, Tokyo, Japan

[21] Appl. No.: 341,930

[22] Filed: Nov. 16, 1994

Related U.S. Application Data

[63] Continuation of Ser. No. 77,878, Jun. 18, 1993, abandoned.

[30] Foreign Application Priority Data

Jun. 19, 1992 [JP] Japan 4-184713

[51] Int. Cl.⁶ G03G 9/083

[52] U.S. Cl. 355/219; 430/106.6; 430/109

[58] Field of Search 355/219, 245; 430/66, 430/67, 96, 106.6, 109, 904

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

2,297,691 10/1942 Carlson .
4,966,829 10/1990 Yasuda et al. 430/109
5,140,371 8/1992 Ishihara et al. 355/219
5,213,933 5/1993 Osaki et al. 430/106.6

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

4223910 11/1957 Japan .

4324748 10/1958 Japan .
63-30850 2/1988 Japan .
63-32182 6/1988 Japan .
63-149669 6/1988 Japan .
63-276106 11/1988 Japan .
2-123385 5/1990 Japan .
2-235069 9/1990 Japan .
2-264278 10/1990 Japan .
2-272459 11/1990 Japan .

Primary Examiner—Joan H. Pendegrass

Attorney, Agent, or Firm—Fitzpatrick, Cella, Harper & Scinto

[57] ABSTRACT

The present invention relates to an electrophotographic image forming method characterized in using a photo-sensitive member having an organic photoconductive layer and fluorine-containing resin particles in the surface, a contact charging means being in contact with the photosensitive member to electrostatically charge it, a contact transfer means being in contact with the photo-sensitive member to transfer the developed image to the transfer medium;

wherein the toner to be used for developing the latent image is a magnetic toner comprising at least a magnetic material and a binder resin, wherein the binder resin contains a polymer synthesized from vinyl monomer in the presence of an aromatic organic solvent in an amount of 50 parts by weight or more on the basis of 100 parts of the binder resin, and the amount of the residual aromatic organic solvent in the magnetic toner is 500 ppm by weight or less.

109 Claims, 4 Drawing Sheets

